

PAT-NO: JP02004107686A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004107686 A

TITLE: AIR OPEN TYPE CVD SYSTEM

PUBN-DATE: April 8, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMAGISHI, NORIHIKO	N/A
SAITO, HIDETOSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOKITA CVD SYSTEMS KK	N/A
SAITO HIDETOSHI	N/A

APPL-NO: JP2002268017

APPL-DATE: September 13, 2002

INT-CL (IPC): C23C016/455

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an air open type CVD (Chemical Vapor Deposition) system by which the whole body of the surface of a base material can be sprayed with a gaseous starting material in a uniform state from the gas injection port of a nozzle, further the overheating of the nozzle caused by a base material heating apparatus is prevented, and a uniform metal oxide film can efficiently be deposited on the surface of the base material.

SOLUTION: The air open type CVD system comprises a carrier gas feed source, a raw material vaporizer, a nozzle and a base material heating apparatus. The space between the gas injection port of the nozzle and the base material heating apparatus is provided with a heat insulating board comprising an opening part larger than the gas injection port of the nozzle.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107686

(P2004-107686A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8) ←

(51) Int.Cl.⁷
C23C 16/455F1
C23C 16/455テーマコード(参考)
4KO30

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-268017 (P2002-268017)
(22) 出願日 平成14年9月13日 (2002.9.13)(71) 出願人 302037342
時田シーブイディーシステムズ株式会社
新潟県西蒲原郡吉田町日之出町30番26
号
(71) 出願人 596148054
斎藤 秀俊
新潟県長岡市上富岡町1603-1 長岡
技術科学大学内
(74) 代理人 100102299
弁理士 芳村 武彦
(72) 発明者 山岸 則彦
新潟県西蒲原郡吉田町日之出町30番26
号 時田シーブイディーシステムズ株式会
社内

最終頁に続く

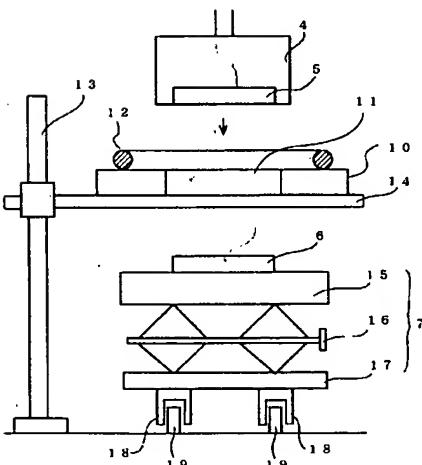
(54) 【発明の名称】大気開放型CVD装置

(57) 【要約】

【課題】ノズルのガス噴出口から原料ガスを均一な状態で基材表面全体に吹付けることができるとともに、基材加熱装置によるノズルの過熱を防止して、基材表面に均一な金属酸化物膜を効率よく形成することができる、大気開放型CVD装置を提供する。

【解決手段】キャリアガス供給源、原料気化器、ノズル及び基材加熱装置を有する大気開放型CVD装置において、ノズルのガス噴出口と基材加熱装置との間に、ノズルのガス噴出口よりも大きい開口部を有する防熱板を設ける。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

キャリアガス供給源、原料気化器、ノズル及び基材加熱装置を有する大気開放型 CVD 装置において、ノズルのガス噴出口と基材加熱装置との間に、ノズルのガス噴出口よりも大きい開口部を有する防熱板を設けたことを特徴とする大気開放型 CVD 装置。

【請求項 2】

防熱板が冷却装置を有することを特徴とする請求項 1 に記載の大気開放型 CVD 装置。

【請求項 3】

防熱板の周縁部に冷却管を配設することにより冷却装置を構成したことを特徴とする請求項 2 に記載の大気開放型 CVD 装置。 10

【請求項 4】

防熱板を金属、セラミックス、陶磁器、ガラス、石英ガラス、無機纖維もしくはこれらの複合材料から選択された材料により構成したことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の大気開放型 CVD 装置。

【請求項 5】

ノズルと防熱板を固定し、防熱板の下方で基材加熱装置を往復運動させることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の大気開放型 CVD 装置。

【請求項 6】

装置内に支柱を設け、防熱板を支柱に固定したことを特徴とする請求項 5 に記載の大気開放型 CVD 装置。 20

【請求項 7】

基材加熱装置を固定し、基材加熱装置の上方でノズルと防熱板を往復運動させることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の大気開放型 CVD 装置。

【請求項 8】

防熱板をノズルの基材加熱装置と対向する面に、連結部材により空間を介して着脱自在に取り付けたことを特徴とする請求項 7 に記載の大気開放型 CVD 装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、基材表面に金属酸化物膜を蒸着するために使用する大気開放型 CVD 装置のノズルに関する。 30

【0002】**【従来の技術】**

基材表面に二酸化チタン、二酸化珪素等の金属酸化物膜を形成する方法としては、ゾルゲル法、真空蒸着法、CVD 法、PVD 法等種々の方法が知られているが、大気開放型 CVD 法は大型設備を必要とせず、長尺状の基材にも連続的に金属酸化物膜を形成することができることから注目を集めている。（例えば、特許文献 1 参照）

大気開放型 CVD 法では、キャリアガス供給源、原料気化器、ノズル、これらを接続する配管及び基材を載置し加熱する基材加熱装置を有する CVD 装置を使用して、気化させた原料をキャリアガスとともに加熱された基材表面にノズルから吹き付け、空気中の水分と原料ガスを反応させて基材表面に金属酸化物膜を堆積させる。 40

【0003】**【特許文献 1】**

特開平 10-152396 号公報

【0004】

この大気開放型 CVD 装置では、通常、加熱された基材の 10 ~ 50 mm 上方を移動するノズルのガス噴出口から、基材表面に原料ガスを吹き付けて金属酸化物膜を形成することから、均一な膜を得るには原料ガスを均一な状態で安定して基材に吹き付けることが必要となる。

しかしながら、従来の大気開放型 CVD 装置では、基材加熱装置上で高温に加熱された大 50

気が急上昇して基材表面での気体の流れが乱され、ノズルのガス噴出口から原料ガスを均一に基材表面全体に吹き付けることは困難であった。また、ノズルの噴出口を設けた基材加熱装置と対向する面は、基材加熱装置の放射熱あるいは該装置により高温に加熱された空気によって加熱され、ノズルの噴出口の温度は設定温度よりも高くなり、原料ガスが熱分解した分解生成物が噴出口に付着して噴出口のスリット幅が変化し、原料ガスを噴出口全体にわたって均一に噴出させることができなくなる、という欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明はこれら従来技術の問題点を解消して、ノズルのガス噴出口から原料ガスを均一な状態で基材表面全体に吹付けることができるとともに、基材加熱装置によるノズルの過熱を防止して、基材表面に均一な金属酸化物膜を効率よく形成することができる、大気開放型CVD装置を提供することを目的とする。 10

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は鋭意検討した結果、大気開放型CVD装置において、ノズルのガス噴出口と基材加熱装置との間に、防熱板を設けることによって上記課題が解決されることを発見し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は次の構成をとるものである。

1. キャリアガス供給源、原料気化器、ノズル及び基材加熱装置を有する大気開放型CVD装置において、ノズルのガス噴出口と基材加熱装置との間に、ノズルのガス噴出口よりも大きい開口部を有する防熱板を設けたことを特徴とする大気開放型CVD装置。 20
2. 防熱板が冷却装置を有することを特徴とする1に記載の大気開放型CVD装置。
3. 防熱板の周縁部に冷却管を配設することにより冷却装置を構成したことを特徴とする2に記載の大気開放型CVD装置。
4. 防熱板を金属、セラミックス、陶磁器、ガラス、石英ガラス、無機纖維もしくはこれらの複合材料から選択された材料により構成したことを特徴とする1～3のいずれかに記載の大気開放型CVD装置。
5. ノズルと防熱板を固定し、防熱板の下方で基材加熱装置を往復運動させることを特徴とする1～4のいずれかに記載の大気開放型CVD装置。
6. 装置内に支柱を設け、防熱板を支柱に固定したことを特徴とする5に記載の大気開放型CVD装置。 30
7. 基材加熱装置を固定し、基材加熱装置の上方でノズルと防熱板を往復運動させることを特徴とする1～4のいずれかに記載の大気開放型CVD装置。
8. 防熱板をノズルの基材加熱装置と対向する面に、連結部材により空間を介して着脱自在に取り付けたことを特徴とする7に記載の大気開放型CVD装置。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明では、キャリアガス供給源、原料気化器、ノズル及び基材加熱装置を有する大気開放型CVD装置において、ノズルのガス噴出口と基材加熱装置との間に、ノズルのガス噴出口よりも面積の大きい開口部を有する防熱板を設けることによって、大気開放型CVD装置を構成する。 40

この防熱板には、例えば周縁部に冷却水を通す冷却管を配設することによって冷却装置を設け、防熱板の温度を制御することが好ましい。冷却水を通す冷却管に代えて、ヒートポンプ等他の冷却手段を使用してもよい。防熱板の中央部に設ける開口部は、スリット状のノズルのガス噴出口から吹き出される原料ガスの流れを妨げないように、ガス噴出口よりも大きい形状及び寸法とする。

【0008】

大気開放型CVD装置のノズルにはヒーター等の加熱装置が設けられ、温度調節をしてガス噴出口から噴出される原料ガスの温度を一定温度に制御する。しかしながら、ノズルのガス噴出口は基材加熱装置に近接しているために、基材加熱装置の放射熱により過度に加 50

熱され、設定温度よりも相当高くなり、原料ガスの熱分解を発生させことがある。原料ガスが熱分解した場合には、分解生成物がスリット状のガス噴出口に付着してスリット幅が変化し、原料ガスを基材表面に均一に吹き付けることが困難になる。

本発明では、ノズルの基材加熱装置と対向する面に防熱板を設けることによって、ノズルのガス噴出口周辺が過度に加熱され不均一に熱膨張するのを防止するとともに、原料ガスが熱分解して噴出口に付着し噴出口のスリット幅が変化するのを防止することができる。

【0009】

また、防熱板を設けることによって、基材と基材加熱装置の上面を覆い、CVD装置の空間内への不必要的放熱を防止して、基材表面に均一な高温空間を作り、原料ガスの反応を促進して金属酸化物膜の堆積を速めることが可能となる。

さらに、基材加熱装置上で高温に加熱された大気が急上昇して基材表面での気体の流れが乱れるのを抑制し、ノズルのガス噴出口から原料ガスが均一に基材表面に吹き付けられるので、原料ガスは基材上で流体力学的な粘性流として境界層を保って流動し、基材表面に膜厚の分布がより均一な金属酸化物膜を形成することができる。

【0010】

防熱板を構成する材料としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、鉄、モリブデン、コバルト、銅、チタン等の金属あるいはこれらの金属を含む合金類；セラミックス；陶磁器；ガラス；石英ガラス；ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維等の無機繊維；もしくはこれらの複合材料等の耐熱性材料が使用される。

防熱板のサイズは、ノズルや基材、基材加熱装置のサイズに合わせて任意に選定することができるが、基材加熱装置の表面を略覆うことができる程度のサイズとすることが好ましい。また、防熱板の開口部はノズルのガス噴出口よりも大きいサイズとし、例えばガス噴出口のサイズが2mm×5.0mmである場合には、10mm×60mm程度に設定することができる。

【0011】

本発明の大気開放型CVD装置では、ノズル及び防熱板と、基材加熱装置を相対的に往復運動させることによって、基材表面に金属酸化物膜を堆積させる。

本発明の一つの態様では、ノズルと防熱板を固定し、防熱板の下方で基材加熱装置を往復運動させることによって、基材表面に金属酸化物膜を堆積させる。装置内で防熱板を固定するには、例えば装置内に支柱を設け、防熱板をクランプ等により支柱に固定する。また、防熱板をノズルの基材加熱装置と対向する面に、連結部材により空間を介して着脱自在に取り付けることにより、固定してもよい。

そして、基材加熱装置を防熱板の下方で往復運動させるには、例えばCVD装置内にレール、チェーン等の軌道を設置し、基材加熱装置に車輪、ボールベアリング、歯車等を取り付けて、モーター等の駆動源によって軌道上を往復運動させる等の方法が採用される。

【0012】

本発明の他の態様では、基材加熱装置を固定し、基材加熱装置の上方でノズルと防熱板を往復運動させることによって、基材表面に金属酸化物膜を堆積させる。

具体的には、例えば防熱板をノズルの基材加熱装置と対向する面に、好ましくは空間を介して、連結部材により着脱自在に取り付け、固定された基材加熱装置上で、一体化された防熱板とノズルを往復運動させる等の方法が挙げられる。防熱板をノズルに固定するには、例えば防熱板にビス孔を設け、ノズル面と防熱板の間に空間が形成されるように緩衝材を介在させて、ビスによりノズル面に着脱自在に取り付けることができる。

【0013】

つぎに、本発明の防熱板を設けた大気開放型CVD装置について、図面に基づいてさらに説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

図1～図3は本発明の防熱板を設けた大気開放型CVD装置の1例を示す図であり、図1は大気開放型CVD装置全体の模式図、図2は防熱板を示す図で(A)は平面図、また(B)は(A)のAA線における断面図、そして図3はノズル、防熱板及び基材加熱装置の関係を説明する模式図である。

10

20

30

40

50

【0014】

この大気開放型CVD装置は、空素ガスポンベ等のキャリアガス供給源1、流量計2、原料気化器3、スリット状のガス噴出口5を有するノズル4、基材6の加熱装置7を有し、ノズル4と基材加熱装置7との間には防熱板10が設けられている。また、このCVD装置の主要部は、扉9を有する防護チャンバー8により覆われている。（図1参照）

【0015】

防熱板10の中央部には、図2、3にみられるように、ノズル4のガス噴出口5よりもやや大きい面積を有するスリット状の開口部11が設けられ、この開口部11を通してノズル4から原料ガスを基材6の表面に吹き付ける。防熱板10の表面には、冷却水を通す冷却管12が設けられ、防熱板が基材加熱装置7によって過度に加熱されることを防止している。この冷却管12は、基材の加熱温度が低い場合等には省略してもよく、またヒートポンプ等他の冷却手段を使用することもできる。

10

【0016】

この装置では、図3にみられるように、装置内に支柱13を設け、クランプ14により防熱板10を支持することによって、支柱13に固定している。

防熱板10の下方には、基材6を載置するホットプレート15、ホットプレート15の高さを上下に調節するジャッキ16、車輪18を取り付けた台車17を具備する基材加熱装置7が配置される。台車17の車輪18は、CVD装置内に設置されたレール19上に載置され、モーター等の駆動源（図示せず）によって台車17がレール19上を往復する。この装置では、固定されたノズル4及び防熱板10の下方で基材加熱装置7を往復運動させることによって、ノズル4のガス噴出口5から噴出されたガスが防熱板10の開口部11を通って、基材6の表面に均一に吹き付けられて金属酸化物膜を形成する。

20

【0017】

図4及び図5は、本発明の大気開放型CVD装置の他の例を示す図であり、図4はノズルと防熱板並びに基材加熱装置の関係を説明する模式図、そして図5はこの装置に使用する防熱板を示す平面図である。

この装置では、基材加熱装置7を固定し、基材加熱装置7の上方で防熱板10を固定したノズル4を往復運動させることによって、基材6の表面に金属酸化物膜を形成する。

図5にみられるように、防熱板10には4個のビス穴21が設けられ、図4にみられるように緩衝材22を介在させて、防熱板10とノズル4のガス噴出口5との間に空間23が形成されるようにして、ビス24でノズル4に連結される。CVD装置の他の構成は、図1～3のCVD装置と同様である。

30

【0018】

図6は防熱板の作用を説明する図であり、（A）は本発明の大気開放型CVD装置、また（B）は従来の大気開放型CVD装置を示す図である。これらの図において、矢印はノズルのガス噴出口から噴出される原料ガスの流れを表す。

従来の大気開放型CVD装置では、図6の（B）にみられるように、ノズル4のガス噴出口5は基材加熱装置7に直接対向し、基材加熱装置7の放射熱あるいは該装置により高温に加熱された空気によって加熱され、ノズルの噴出口5の温度は設定温度よりも高くなり、ノズルの不均一な熱膨張及び原料ガスが熱分解した分解生成物が噴出口5に付着することにより噴出口のスリット幅が変化し、原料ガスを噴出口全体にわたって均一に噴出させることが困難であった。また、基材6表面での気体の流れが一定せず、原料ガスを均一に基材表面全体に吹き付けることは、極めて難しかった。

40

【0019】

これに対して、図6の（A）にみられるように、防熱板10を設けた本発明の大気開放型CVD装置では、ノズル4のガス噴出口5周辺が過度に加熱され不均一に熱膨張するのを防止するとともに、原料ガスが熱分解して噴出口に付着し噴出口のスリット幅が変化するのを防止することができる。

また、防熱板10を設けることによって、基材6と基材加熱装置7の上面を覆い、CVD装置の空間内への不必要的放熱を防止して、基材表面に均一な高温空間を作り、原料ガス

50

の反応を促進して金属酸化物膜の堆積を速めることが可能となる。

さらに、基材加熱装置7上で高温に加熱された大気が急上昇して基材表面での気体の流れが乱れるのを抑制し、ノズル4のガス噴出口5から原料ガスが均一に基材表面に吹き付けられるので、原料ガスは基材6上で流体力学的な粘性流として境界層を保って流動し、基材表面に膜厚の分布がより均一な金属酸化物膜を形成することができる。

【0020】

【実施例】

つぎに、実施例により本発明をさらに説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

（実施例1）

図1の装置において、銅板により構成した厚さ1mm、開口部のサイズが幅10mm×長さ120mmで、基材加熱装置の略全面を覆うサイズの防熱板を基材の上方20mmの位置に配置し、防熱板とノズルの間隔を1mmに設定した。

基材表面に堆積する酸化アルミニウムの原料としてトリシアセチルアセトナトアルミニウムを使用し、原料気化温度200℃、スリットノズル（スリットサイズ：幅0.5mm×長さ100mm）温度200℃、窒素キャリアーガスの流量61／分で昇華させた原料ガスをスリットノズルから噴出させ、550℃に加熱された石英ガラス基材（直径100mm、厚さ20mm）に吹き付けて、成膜速度を1μm／時に制御しながら、基材表面に透明なアモルファス酸化アルミニウム膜を堆積させた。このときのノズルの温度は、200℃程度であった。

コーティング時間1時間でアモルファス酸化アルミニウム膜を堆積させた後に、その膜厚を基材上の任意の9点で光学式膜厚計により測定したところ、膜厚の平均値は、1.0μmで、膜厚分布は、±7%以内であった。

【0021】

（比較例1）

実施例1で使用した装置から防熱板を取り除いた以外は、実施例1と同様にして、石英ガラス基材表面に透明なアモルファス酸化アルミニウム膜を形成した。このときのノズルの温度は350℃に達し、スリット幅は0.4～0.6mmと不均一であった。

コーティング時間1時間でアモルファス酸化アルミニウム膜を堆積させた後に、その膜厚を基材上の任意の9点で光学式膜厚計により測定したところ、膜厚の平均値は、0.6μmで、膜厚分布は、±15%以内であった。

【0022】

実施例1では、防熱板を設けたことによりノズルの温度上昇を防ぎ、ノズルスリットのゆがみを抑えることができた。また、原料ガスの流れは、基材上で乱れることなく、基材表面に分布が均一な酸化アルミニウム膜を形成することができた。さらに、防熱板によって基材表面に均一な高温空間が形成されたために、原料ガスの反応が促進されて酸化アルミニウム膜の堆積を速めることができた。

これに対して、防熱板を設けなかった比較例1では、ノズルの温度が過度に上昇し、ノズルスリット幅の不均一化が生じ、不均一な膜厚分布を有する酸化アルミニウム膜が形成された。また、膜の堆積速度も遅いものであった。

【0023】

（実施例2）

図1の装置において、銅板により構成した厚さ1mm、開口部のサイズが幅10mm×長さ60mmで、基材加熱装置の略全面を覆うサイズの防熱板を基材の上方30mmの位置に配置し、防熱板とノズルの間隔を1mmに設定した。

基材表面に堆積する二酸化チタンの原料としてチタンテトライソプロポキシドを使用し、原料気化温度100℃、スリットノズル（スリットサイズ：幅0.5mm×長さ50mm）温度100℃、窒素キャリアーガスの流量31／分で気化させた原料ガスをスリットノズルから噴出させ、400℃に加熱された石英ガラス基材（縦20mm×横20mm、厚さ2mm）に吹き付けて、成膜速度を1μm／分に制御しながら、基材表面に二酸化チタ

10

20

30

40

50

ン膜を堆積させた。

コーティング時間1分で二酸化チタン膜を堆積させた後に、X線回折法により測定した結果、(101)面と(200)面のピーク強度比が1対5となり、二酸化チタン膜は非常に強く<100>方向に優先配向していた。

【0024】

(比較例2)

実施例2で使用した装置から防熱板を取り除いた以外は、実施例2と同様にして、石英ガラス基材表面に二酸化チタン膜を形成した。コーティング時間1分で二酸化チタン膜を堆積させた後、X線回折法により測定した結果、(101)面と(200)面のピーク強度比が1対1となり、二酸化チタン膜の<100>優先配向は、弱くなつた。

10

またノズルスリット付近には、原料のチタンテトライソプロポキシドが熱によって分解した二酸化チタンの白い粉が多量に付着しており、スリットの一部は白い粉によって詰まつていた。

【0025】

(実施例3)

図1の装置において、銅板により構成した厚さ1mm、開口部のサイズが幅10mm×長さ30mmで、基材加熱装置の略全面を覆うサイズの防熱板を基材の上方20mmの位置に配置し、防熱板とノズルの間隔を1mmに設定した。

基材表面に堆積する酸化マグネシウムの原料としてビスマスアセチルアセトナマグネシウムを使用し、原料気化温度250℃、スリットノズル(スリットサイズ幅0.5mm×長さ20mm)温度250℃、窒素キャリアーガスの流量1.5l/分で気化させた原料ガスをスリットノズルから噴出させ、600℃に加熱された石英ガラス基材(縦10mm×横10mm、厚さ1mm)に吹き付けて、成膜速度を1μm/時に制御しながら、基材表面に酸化マグネシウム膜を堆積させた。コーティング時間1時間で酸化マグネシウム膜を堆積させた後、薄膜用スクラッチ試験機によって膜の付着力を測定した結果、50mNの付着力があつた。

20

【0026】

(比較例3)

実施例3で使用した装置から防熱板を取り除いた以外は、実施例3と同様にして、石英ガラス基材表面に酸化マグネシウム膜を形成した。コーティング時間1時間で酸化マグネシウム膜を堆積させた後、薄膜用スクラッチ試験機によって付着力を測定した結果、付着力が20mNに下がつていた。

30

【0027】

【発明の効果】

本発明では、大気開放型CVD装置の、ノズルの基材加熱装置と対向する面に防熱板を設けることによって、ノズルのガス噴出口周辺が過度に加熱され不均一に熱膨張するのを防止するとともに、原料ガスが熱分解して噴出口に付着し噴出口のスリット幅が変化するのを防止することができる。

また、防熱板を設けることによって、基材と基材加熱装置の上面を覆い、CVD装置の空間内への不必要的放熱を防止して、基材表面に均一な高温空間を作り、原料ガスの反応を促進して金属酸化物膜の堆積を速めることができる。

40

さらに、基材加熱装置上で高温に加熱された大気が急上昇して基材表面での気体の流れが乱れるのを抑制し、ノズルのガス噴出口から原料ガスが均一に基材表面に吹き付けられるので、原料ガスは基材上で流体力学的な粘性流として境界層を保つて流動し、基材表面に膜厚の分布と膜の性状がより均一な金属酸化物膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の大気開放型CVD装置の1例を示す模式図である。

【図2】図1の装置で使用する防熱板を示す図である。

【図3】図1の装置のノズル、防熱板及び基材加熱装置の関係を説明する模式図である。

【図4】本発明の大気開放型CVD装置の他の例を示す模式図である。

50

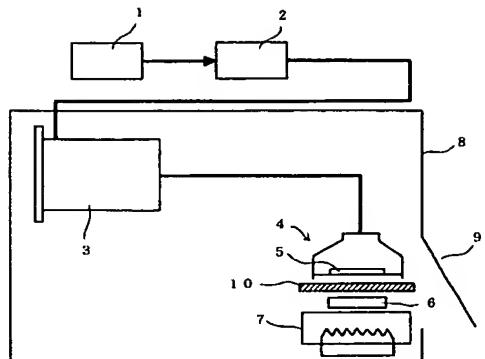
【図5】図4の装置で使用する防熱板を示す図である。

【図6】本発明の大気開放型CVD装置の防熱板の作用を説明する図である。

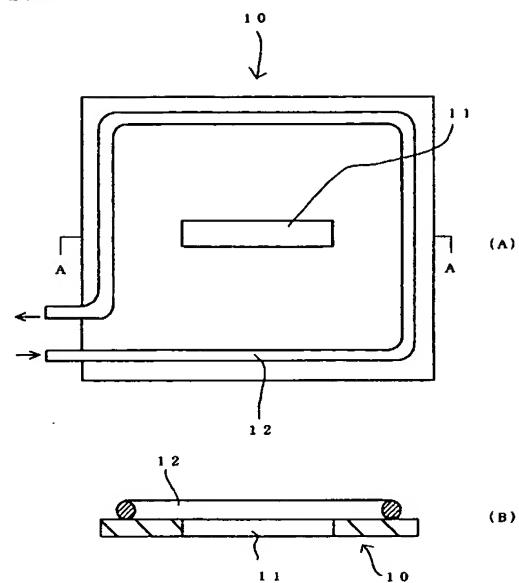
【符号の説明】

1	キャリアガス供給源	
2	流量計	
3	原料気化器	
4	ノズル	
5	ガス噴出口	
6	基材	
7	基材加熱装置	10
8	防護チャンバー	
9	扉	
10	防熱板	
11	開口部	
12	冷却管	
13	支柱	
14	クランプ	
15	ホットプレート	
16	ジャッキ	
17	台車	20
18	車輪	
19	レール	
21	ビス穴	
22	緩衝材	
23	空間	
24	ビス	

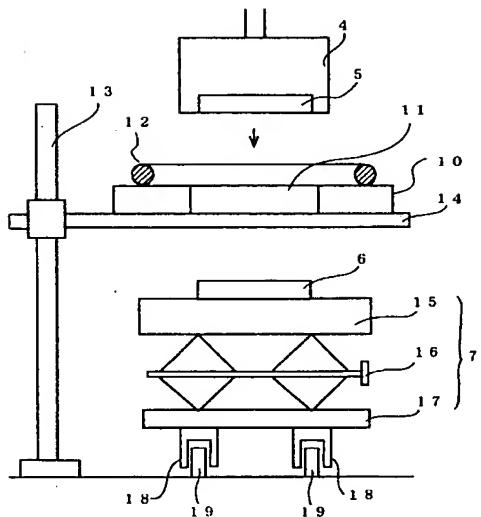
[図 1]



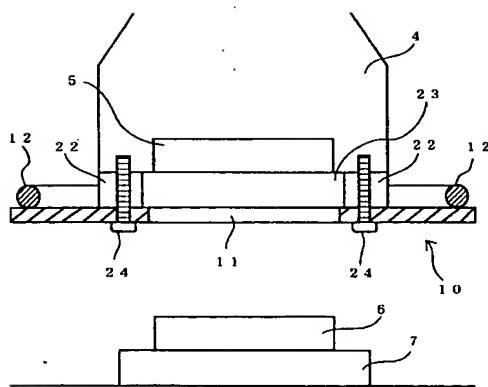
【図2】



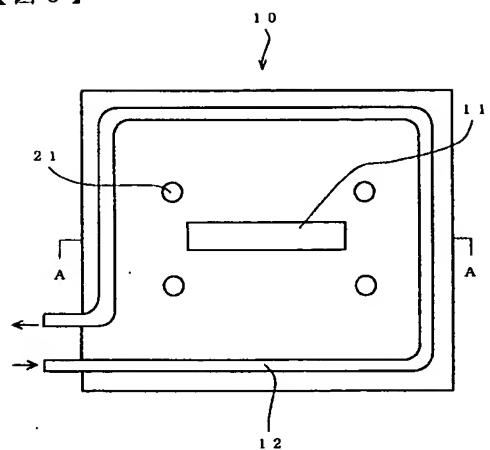
【図3】



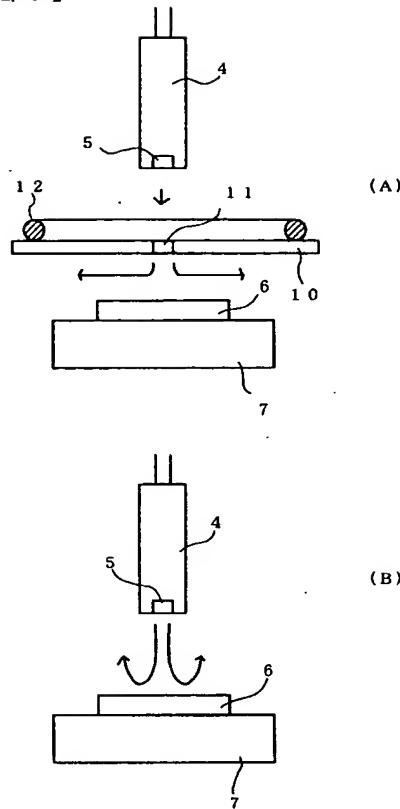
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 秀俊

新潟県長岡市上富岡町1603番地1 長岡技術科学大学内

Fターム(参考) 4K030 AA11 BA01 BA42 BA43 BA46 CA06 CA12 EA04 FA10 JA09
KA12 KA24 KA26 KA46

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates to the nozzle of the atmospheric-air open sand mold CVD system used in order to vapor-deposit the metallic-oxide film on a base material front face.

[0002]**[Description of the Prior Art]**

As an approach of forming metallic-oxide film, such as a titanium dioxide and a silicon dioxide, in a base material front face, although various approaches, such as a sol gel process, a vacuum deposition method, a CVD method, and PVD, are learned, an atmospheric-air open sand mold CVD method does not need a large-sized facility, but since the metallic-oxide film can be continuously formed also in a long picture-like base material, attention is attracted. (For example, patent reference 1 reference)

The CVD system which has the base material heating apparatus which lays and heats piping and the base material which connect a carrier gas source of supply, a raw material carburetor, a nozzle, and these in an atmospheric-air open sand mold CVD method is used, spray from a nozzle the raw material made to evaporate on the base material front face heated with carrier gas, the moisture and material gas in air are made to react, and the metallic-oxide film is made to deposit on a base material front face.

[0003]**[Patent reference 1]**

JP,10-152396,A

[0004]

In this atmospheric-air open sand mold CVD system, it is necessary to be stabilized in the uniform condition and to spray material gas on a base material for obtaining the uniform film from spraying material gas on a base material front face from the gas port of the nozzle which usually moves in 10-50mm upper part of the heated base material, and forming the metallic-oxide film.

However, it was difficult for the atmospheric air heated by the elevated temperature on base material heating apparatus to go abruptly up in the conventional atmospheric-air open sand mold CVD system, to disturb the flow of the gas on the front face of a base material, and to spray material gas on the whole base material front face from the gas port of a nozzle at homogeneity. Moreover, the base material heating apparatus which prepared the exhaust nozzle of a nozzle, and the field which counters were heated with the air heated by the elevated temperature with the radiant heat or this equipment of base material heating apparatus, the decomposition product which Li higher than laying temperature and material gas pyrolyzed adhered to the exhaust nozzle, the slit width of an exhaust nozzle changed, and the temperature of the exhaust nozzle of a nozzle had a fault of it becoming impossible to make material gas blow off to homogeneity over the whole exhaust nozzle.

[0005]**[Problem(s) to be Solved by the Invention]**

Therefore, while this invention can cancel the trouble of these conventional technique and being able to

spray the whole base material front face in the uniform condition in material gas from the gas port of a nozzle, overheating of the nozzle by base material heating apparatus is prevented, and it aims at offering the atmospheric-air open sand mold CVD system which can form the uniform metallic-oxide film in a base material front face efficiently.

[0006]

[Means for Solving the Problem]

As a result of inquiring wholeheartedly, in an atmospheric-air open sand mold CVD system, by forming a radiation shield between the gas port of a nozzle, and base material heating apparatus, this invention person etc. discovers that the above-mentioned technical problem is solved, and completes this invention.

That is, this invention takes the next configuration.

1. Atmospheric-air open sand mold CVD system characterized by forming radiation shield which has larger opening than gas port of nozzle between gas port of nozzle, and base material heating apparatus in atmospheric-air open sand mold CVD system which has carrier gas source of supply, raw material carburetor, nozzle, and base material heating apparatus.
2. Atmospheric-air open sand mold CVD system given in 1 characterized by radiation shield having cooling system.
3. Atmospheric-air open sand mold CVD system given in 2 characterized by constituting cooling system by arranging cooling pipe in the periphery section of radiation shield.
4. Atmospheric-air open sand mold CVD system given in either of 1-3 which are characterized by constituting radiation shield with ingredient chosen from metal, ceramics, pottery, glass, quartz glass, inorganic fibers, or such composite material.
5. Atmospheric-air open sand mold CVD system given in either of 1-4 which are characterized by fixing nozzle and radiation shield and making base material heating apparatus reciprocate in lower part of radiation shield.
6. Atmospheric-air open sand mold CVD system given in 5 characterized by having prepared stanchion in equipment and fixing radiation shield to stanchion.
7. Atmospheric-air open sand mold CVD system given in either of 1-4 which are characterized by fixing base material heating apparatus and making nozzle and radiation shield reciprocate in the upper part of base material heating apparatus.
8. Atmospheric-air open sand mold CVD system given in 7 characterized by attaching radiation shield in base material heating apparatus of nozzle, and field which counters free [attachment and detachment] through space by connection member.

[0007]

[Embodiment of the Invention]

In the atmospheric-air open sand mold CVD system which has a carrier gas source of supply, a raw material carburetor, a nozzle, and base material heating apparatus, an atmospheric-air open sand mold CVD system consists of this inventions by forming the radiation shield which has opening with a larger area than the gas port of a nozzle between the gas port of a nozzle, and base material heating apparatus. To this radiation shield, it is desirable to form a cooling system and to control the temperature of a radiation shield by arranging for example, in the periphery section the cooling pipe which lets cooling water pass. It may replace with the cooling pipe which lets cooling water pass, and other cooling means, such as heat pump, may be used. Let opening prepared in the center section of the radiation shield be a larger configuration and a larger dimension than a gas port so that flow of the material gas which blows off from the gas port of a slit-like nozzle may not be barred.

[0008]

Heating apparatus, such as a heater, are formed in the nozzle of an atmospheric-air open sand mold CVD system, and the temperature of the material gas which carries out temperature control and blows off from a gas port is controlled to constant temperature. However, since the gas port of a nozzle is close to base material heating apparatus, it is heated too much by the radiant heat of base material heating apparatus, becomes fairly higher than laying temperature, and may generate the pyrolysis of material

gas. When material gas pyrolyzes, a decomposition product adheres to a slit-like gas port, slit width changes, and it becomes difficult to spray material gas on a base material front face at homogeneity. In this invention, while preventing that the circumference of a gas port of a nozzle is heated too much, and carries out thermal expansion to an ununiformity by forming a radiation shield in the base material heating apparatus of a nozzle, and the field which counters, it can prevent that material gas pyrolyzes, adhere to an exhaust nozzle, and the slit width of an exhaust nozzle changes.

[0009]

Moreover, by forming a radiation shield, the top face of a base material and base material heating apparatus is covered, unnecessary heat dissipation into the space of a CVD system is prevented, uniform elevated-temperature space is made on a base material front face, and it becomes possible to promote the reaction of material gas and to speed up deposition of the metallic-oxide film.

Furthermore, since it controls that the atmospheric air heated by the elevated temperature on base material heating apparatus goes abruptly up, and the flow of the gas on the front face of a base material is confused and material gas is sprayed on a base material front face by homogeneity from the gas port of a nozzle, on a base material, material gas can maintain a boundary layer as a hydrodynamic viscous flow, can flow, and can form the metallic-oxide film with more uniform distribution of thickness in a base material front face.

[0010]

Alloy; ~~ceramic~~; pottery; glass; quartz glass which contains metals or these metals, such as aluminum, nickel, chromium, iron, molybdenum, cobalt, copper, and titanium, as an ingredient which constitutes a radiation shield; heat-resistant ingredients, such as inorganic fiber [, such as a glass fiber, an asbestos fiber, and a carbon fiber,]; or such composite material, are used.

although the size of a radiation shield can be selected to arbitration according to the size of a nozzle, a base material, and base material heating apparatus -- the front face of base material heating apparatus -- an abbreviation wrap -- it is desirable to consider as the size which is extent which can do things.

Moreover, opening of a radiation shield is made into larger size than the gas port of a nozzle, for example, when the size of a gas port is 2mmx50mm, it can be set as about 10mmx60mm.

[0011]

The metallic-oxide film is made to deposit on a base material front face in the atmospheric-air open sand mold CVD system of this invention a nozzle and a radiation shield, and by making base material heating apparatus reciprocate relatively.

The metallic-oxide film is made to deposit on a base material front face in one mode of this invention by fixing a nozzle and a radiation shield and making base material heating apparatus reciprocate in the lower part of a radiation shield. In order to fix a radiation shield within equipment, a stanchion is prepared in equipment and a radiation shield is fixed to a stanchion by a clamp etc. Moreover, you may fix by attaching a radiation shield in the base material heating apparatus of a nozzle, and the field which counters free [attachment and detachment] through space by the connection member.

And in order to make base material heating apparatus reciprocate in the lower part of a radiation shield, the orbit of a rail, a chain, etc. is installed in a CVD system, a wheel, a ball bearing, a gearing, etc. are attached in base material heating apparatus, and the approach of making an orbit top reciprocate by driving sources, such as a motor, etc. is adopted.

[0012]

The metallic-oxide film is made to deposit on a base material front face in other modes of this invention by fixing base material heating apparatus and making a nozzle and a radiation shield reciprocate in the upper part of base material heating apparatus.

A radiation shield is specifically preferably attached in the base material heating apparatus of a nozzle, and the field which counters free [attachment and detachment] by the connection member through space, and the approach of making the radiation shield and nozzle which were unified reciprocate etc. is mentioned on the fixed base material heating apparatus. In order to fix a radiation shield to a nozzle, a bis-hole can be prepared in a radiation shield, shock absorbing material can be made to be able to intervene so that space may be formed between a nozzle side and a radiation shield, and it can attach in a

nozzle side free [attachment and detachment] on a screw.

[0013]

Although the atmospheric-air open sand mold CVD system which formed the radiation shield of this invention is further explained below based on a drawing, the following examples do not limit this invention.

Drawing 1 - drawing 3 are drawings showing one example of an atmospheric-air open sand mold CVD system which formed the radiation shield of this invention, and a sectional view [in / (A) and / in (B) / AA line of (A)] and drawing 3 are the mimetic diagrams explaining the relation between a nozzle, a radiation shield, and base material heating apparatus in drawing in which drawing 1 shows the mimetic diagram of the whole atmospheric-air open sand mold CVD system, and drawing 2 shows a radiation shield. [a top view]

[0014]

This atmospheric-air open sand mold CVD system has the heating apparatus 7 of the carrier gas sources of supply 1, such as a nitrogen chemical cylinder, a flowmeter 2, the raw material carburetor 3, the nozzle 4 that has the slit-like gas port 5, and a base material 6, and the radiation shield 10 is formed between a nozzle 4 and the base material heating apparatus 7. Moreover, the principal part of this CVD system is covered with the protection chamber 8 which has a door 9. (Refer to drawing 1)

[0015]

As seen in drawing 2 and 3 in the center section of the radiation shield 10, the opening 11 of the shape of a slit which has a little larger area than the gas port 5 of a nozzle 4 is formed, and material gas is sprayed on the front face of a base material 6 from a nozzle 4 through this opening 11. The cooling pipe 12 which lets cooling water pass was formed in the front face of a radiation shield 10, and it has prevented that a radiation shield is heated too much by the base material heating apparatus 7. This cooling pipe 12 may be omitted when whenever [stoving temperature / of a base material] is low, and other cooling means, such as heat pump, can also be used for it.

[0016]

With this equipment, it is fixing to a stanchion 13 by forming a stanchion 13 in equipment and supporting a radiation shield 10 by the clamp 14 so that drawing 3 may see.

Under the radiation shield 10, the hot plate 15 which lays a base material 6, the jack 16 which adjusts the height of a hot plate 15 up and down, and the base material heating apparatus 7 possessing the truck 17 in which the wheel 18 was attached are arranged. The wheel 18 of a truck 17 is laid on the rail 19 installed in the CVD system, and a truck 17 goes and comes back to a rail 19 top by driving sources (not shown), such as a motor.

With this equipment, by making the base material heating apparatus 7 reciprocate in the lower part of the fixed nozzle 4 and a radiation shield 10, the gas which blew off from the gas port 5 of a nozzle 4 passes along the opening 11 of a radiation shield 10, is sprayed on the front face of a base material 6 by homogeneity, and forms the metallic-oxide film.

[0017]

Drawing 4 and drawing 5 are drawings showing other examples of the atmospheric-air open sand mold CVD system of this invention, and the mimetic diagram as which drawing 4 explains the relation of base material heating apparatus to a nozzle and a radiation-shield list, and drawing 5 are the top views showing the radiation shield used for this equipment.

With this equipment, the metallic-oxide film is formed in the front face of a base material 6 by making the nozzle 4 which fixed the base material heating apparatus 7 and fixed the radiation shield 10 in the upper part of the base material heating apparatus 7 reciprocate.

As four bis-holes 21 are established in a radiation shield 10, shock absorbing material 22 is made to intervene so that drawing 4 may see and space 23 is formed between a radiation shield 10 and the gas port 5 of a nozzle 4, it connects with a nozzle 4 on a screw 24, so that drawing 5 may see. Other configurations of a CVD system are the same as that of the CVD system of drawing 1 R>1-3.

[0018]

Drawing 6 is drawing explaining an operation of a radiation shield, and it is drawing in which (A) shows

the atmospheric-air open sand mold CVD system of this invention, and (B) shows the conventional atmospheric-air open sand mold CVD system. In these drawings, an arrow head expresses the flow of the material gas which blows off from the gas port of a nozzle.

In the conventional atmospheric-air open sand mold CVD system, so that (B) of drawing 6 may see The gas port 5 of a nozzle 4 counters the base material heating apparatus 7 directly, and it is heated with the air heated by the elevated temperature with the radiant heat or this equipment of the base material heating apparatus 7. When the decomposition product which thermal expansion and material gas with uneven Li higher than laying temperature and nozzle pyrolyzed adhered to an exhaust nozzle 5, it was difficult for the temperature of the exhaust nozzle 5 of a nozzle for the slit width of an exhaust nozzle to change and to make material gas blow off to homogeneity over the whole exhaust nozzle. Moreover, it was very difficult for the flow of the gas in base material 6 front face not to be fixed, and to spray material gas on the whole base material front face at homogeneity.

[0019]

On the other hand, with the atmospheric-air open sand mold CVD system of this invention which formed the radiation shield 10, while preventing that the gas port 5 circumference of a nozzle 4 is heated too much, and carries out thermal expansion to an ununiformity, it can prevent that material gas pyrolyzes, adhere to an exhaust nozzle, and the slit width of an exhaust nozzle changes, so that (A) of drawing 6 may see.

Moreover, by forming a radiation shield 10, the top face of a base material 6 and the base material heating apparatus 7 is covered, unnecessary heat dissipation into the space of a CVD system is prevented, uniform elevated-temperature space is made on a base material front face, and it becomes possible to promote the reaction of material gas and to speed up deposition of the metallic-oxide film. Furthermore, since it controls that the atmospheric air heated by the elevated temperature on the base material heating apparatus 7 goes abruptly up, and the flow of the gas on the front face of a base material is confused and material gas is sprayed on a base material front face by homogeneity from the gas port 5 of a nozzle 4, on a base material 6, material gas can maintain a boundary layer as a hydrodynamic viscous flow, can flow, and can form the metallic-oxide film with more uniform distribution of thickness in a base material front face.

[0020]

[Example]

Next, although an example explains this invention further, the following examples do not limit this invention.

(Example 1)

In the equipment of drawing 1 , by width-of-face [of 10mm] x die length of 120mm, 1mm in thickness constituted with the copper plate and the size of opening have arranged the radiation shield of wrap size for the whole abbreviation surface of base material heating apparatus in the location of 20mm of upper parts of a base material, and set spacing of a radiation shield and a nozzle as 1mm.

Tris acetylacetone aluminum is used as a raw material of the aluminum oxide deposited on a base material front face. The raw material evaporation temperature of 200 degrees C, the slit nozzle (slit size: width-of-face [of 0.5mm] x die length of 100mm) temperature of 200 degrees C, Making the material gas made to sublimate by part for flow rate/of 6l. of nitrogen carrier gas blow off from a slit nozzle, spraying the quartz-glass base material (20mm in the diameter of 100mm, thickness) heated by 550 degrees C, and controlling [o'clock] a membrane formation rate in 1micrometer / The transparent amorphous aluminum-oxide film was made to deposit on a base material front face. The temperature of the nozzle at this time was about 200 degrees C.

After making the amorphous aluminum-oxide film deposit in coating time amount 1 hour, when the thickness was measured by the optical thickness gage by nine points of the arbitration on a base material, the average of thickness was 1.0 micrometers and thickness distribution was less than **7%.

[0021]

(Example 1 of a comparison)

The transparent amorphous aluminum-oxide film was formed in the quartz-glass base material front face

like the example 1 from the equipment used in the example 1 except having removed the radiation shield. The temperature of the nozzle at this time amounted to 350 degrees C, and slit width was as uneven as 0.4-0.6mm.

After making the amorphous aluminum-oxide film deposit in coating time amount 1 hour, when the thickness was measured by the optical thickness gage by nine points of the arbitration on a base material, the average of thickness was 0.6 micrometers and thickness distribution was less than **15%. [0022]

In the example 1, by having formed the radiation shield, the temperature rise of a nozzle was able to be prevented and the distortion of a nozzle slit was able to be suppressed. Moreover, the flow of material gas was able to form the aluminum-oxide film with uniform distribution in the base material front face, without being confused on a base material. Furthermore, since uniform elevated-temperature space was formed in the base material front face by the radiation shield, the reaction of material gas was promoted and deposition of the aluminum-oxide film was able to be sped up.

On the other hand, in the example 1 of a comparison which did not form a radiation shield, the temperature of a nozzle rose too much, ununiformity-ization of nozzle slit width arose, and the aluminum-oxide film which has uneven thickness distribution was formed. Moreover, the membranous rate of sedimentation was also slow.

[0023]

(Example 2)

In the equipment of drawing 1, by width-of-face [of 10mm] x die length of 60mm, 1mm in thickness constituted with the copper plate and the size of opening have arranged the radiation shield of wrap size for the whole abbreviation surface of base material heating apparatus in the location of 30mm of upper parts of a base material, and set spacing of a radiation shield and a nozzle as 1mm.

Titanium tetraisopropoxide is used as a raw material of the titanium dioxide deposited on a base material front face. The raw material evaporation temperature of 100 degrees C, the slit nozzle (slit size: width-of-face [of 0.5mm] x die length of 50mm) temperature of 100 degrees C, The material gas made to evaporate by part for flow rate/of 3l. of nitrogen carrier gas is made to blow off from a slit nozzle. The titanium-dioxide film was made to deposit on a base material front face, spraying the quartz-glass base material (2mm in 20mm by 20mm, thickness) heated by 400 degrees C, and controlling a membrane formation rate to a part for 1-micrometer/.

After making the titanium-dioxide film deposit in coating time amount 1 minute, as a result of measuring with an X-ray diffraction method, the peak intensity ratio of a field (101) and a field (200) was set to 1 to 5, and was carrying out priority orientation of the titanium-dioxide film in the <100> directions very strongly.

[0024]

(Example 2 of a comparison)

The titanium-dioxide film was formed in the quartz-glass base material front face like the example 2 from the equipment used in the example 2 except having removed the radiation shield. After making the titanium-dioxide film deposit in coating time amount 1 minute, as a result of measuring with an X-ray diffraction method, the peak intensity ratio of a field (101) and a field (200) was set to 1 to 1, and the <100> priority orientation of the titanium-dioxide film became weak.

Moreover, the white powder of the titanium dioxide which the titanium tetraisopropoxide of a raw material disassembled with heat had adhered near the nozzle slit so much, and a part of slit was got blocked in it with white powder.

[0025]

(Example 3)

In the equipment of drawing 1, by width-of-face [of 10mm] x die length of 30mm, 1mm in thickness constituted with the copper plate and the size of opening have arranged the radiation shield of wrap size for the whole abbreviation surface of base material heating apparatus in the location of 20mm of upper parts of a base material, and set spacing of a radiation shield and a nozzle as 1mm.

Bis-acetyl ASETONA magnesium is used as a raw material of the magnesium oxide deposited on a base

material front face. The raw material evaporation temperature of 250 degrees C, the slit nozzle (slit size width-of-face [of 0.5mm] x die length of 20mm) temperature of 250 degrees C, The material gas made to evaporate by part for flow rate/of 1.5l. of nitrogen carrier gas is made to blow off from a slit nozzle. The magnesium-oxide film was made to deposit on a base material front face, spraying the quartz-glass base material (1mm in 10mm by 10mm, thickness) heated by 600 degrees C, and controlling [o'clock] a membrane formation rate in 1micrometer /. After making the magnesium oxide film deposit in coating time amount 1 hour, as a result of measuring membranous adhesion force with the scratch testing machine for thin films, there was adhesion force of 50mN.

[0026]

(Example 3 of a comparison)

The magnesium-oxide film was formed in the quartz-glass base material front face like the example 3 from the equipment used in the example 3 except having removed the radiation shield. After making the magnesium oxide film deposit in coating time amount 1 hour, as a result of measuring adhesion force with the scratch testing machine for thin films, adhesion force had fallen in 20mN(s).

[0027]

[Effect of the Invention]

In this invention, while preventing that the circumference of a gas port of a nozzle is heated too much, and carries out thermal expansion to an ununiformity by forming a radiation shield in the base material heating apparatus of a nozzle of an atmospheric-air open sand mold CVD system, and the field which counters, it can prevent that material gas pyrolyzes, adhere to an exhaust nozzle, and the slit width of an exhaust nozzle changes.

Moreover, by forming a radiation shield, the top face of a base material and base material heating apparatus is covered, unnecessary heat dissipation into the space of a CVD system is prevented, uniform elevated-temperature space is made on a base material front face, and it becomes possible to promote the reaction of material gas and to speed up deposition of the metallic-oxide film.

Furthermore, since it controls that the atmospheric air heated by the elevated temperature on base material heating apparatus goes abruptly up, and the flow of the gas on the front face of a base material is confused and material gas is sprayed on a base material front face by homogeneity from the gas port of a nozzle, on a base material, material gas can maintain a boundary layer as a hydrodynamic viscous flow, can flow, and can form the metallic-oxide film with more uniform distribution of thickness and membranous description in a base material front face.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing one example of the atmospheric-air open sand mold CVD system of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the radiation shield used with the equipment of drawing 1 .

[Drawing 3] It is a mimetic diagram explaining the relation between the nozzle of the equipment of drawing 1 , a radiation shield, and base material heating apparatus.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram showing other examples of the atmospheric-air open sand mold CVD system of this invention.

[Drawing 5] It is drawing showing the radiation shield used with the equipment of drawing 4 .

[Drawing 6] It is drawing explaining an operation of the radiation shield of the atmospheric-air open sand mold CVD system of this invention.

[Description of Notations]

1 Carrier Gas Source of Supply

2 Flowmeter

3 Raw Material Carburetor

4 Nozzle

5 Gas Port

6 Base Material

7 Base Material Heating Apparatus

8 Protection Chamber

- 9 Door
- 10 Radiation Shield
- 11 Opening
- 12 Cooling Pipe
- 13 Stanchion
- 14 Clamp
- 15 Hot Plate
- 16 Jack
- 17 Truck
- 18 Wheel
- 19 Rail
- 21 Bis-Hole
- 22 Shock Absorbing Material
- 23 Space
- 24 Screw

[Translation done.]